DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251030001
**引用格式**: 陈褚建, 冯秋芳, 胡奇杰. 液相色谱-串联质谱法同时测定食品中松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(2): 10–18.
CHEN CJ, FENG QF, HU QJ. Simultaneous determination of abietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid in foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(2): 10–18. (in Chinese with English abstract).

# 液相色谱-串联质谱法同时测定食品中松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸

陈褚建, 冯秋芳*, 胡奇杰
(湖州市食品药品检验研究院, 湖州 313000)

**摘 要: 目的** 建立液相色谱-串联质谱法测定食品中松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸含量的分析方法。**方法** 通过优化质谱色谱分析条件, 样品经乙腈超声提取, 混合型强阴离子交换反相固相萃取柱富集净化, 氮吹浓缩至近干, 甲醇定容, 高速离心后溶液进液相色谱-串联质谱仪分析。**结果** 3 种化合物峰形良好, 分离度、响应均满足检测要求。松香酸线性范围为 4~500 ng/mL, 检出限为 1.0 μg/kg, 定量限为 3.0 μg/kg; 脱氢松香酸线性范围为 20~2500 ng/mL, 检出限为 2.5 μg/kg, 定量限为 7.5 μg/kg; 胡椒酸线性范围为 4~500 ng/mL, 检出限为 0.5 μg/kg, 定量限为 1.5 μg/kg。在松香酸和胡椒酸 5~40 μg/kg, 脱氢松香酸 15~100 μg/kg 添加量范围内, 松香酸的回收率为 84.9%~99.7%, 脱氢松香酸的回收率为 84.7%~101.9%, 胡椒酸的回收率为 88.1%~104.7%, 相对标准偏差均在 10%以内。方法用于实际样品分析, 多个食品中检出松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸。**结论** 该方法灵敏、准确, 能同时测定松香残留的最主要 3 个成分, 为制定纸包装食品中松香类物质的具体迁移限值标准奠定基础。

**关键词:** 液相色谱-串联质谱法; 松香酸; 脱氢松香酸; 胡椒酸

## Simultaneous determination of abietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid in foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHEN Chu-Jian, FENG Qiu-Fang*, HU Qi-Jie
(*Huzhou Institute for Food and Drug Control*, *Huzhou* 313000, *China*)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of abietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid content in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** By optimizing the mass spectrometry analysis conditions, the sample was extracted using acetonitrile as the extraction solvent and subjected to ultrasonic extraction, enriched and purified by a mixed strong anion exchange reverse phase solid-phase

**收稿日期:** 2025-10-30
**基金项目:** 浙江省自然科学基金项目(LTGN23C200002); 浙江省市场监督管理局科技项目(ZC2023077)
**第一作者:** 陈褚建(1984—), 女, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 513032611@qq.com
***通信作者:** 冯秋芳(1988—), 女, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 540364858@qq.com

extraction column, concentrated to near dryness by nitrogen blowing, diluted with methanol and centrifuged at high speed. The solution was then analyzed by liquid chromatography-tandem mass spectrometer. **Results** The peak shapes of 3 kinds of compounds were good, and the separation and response met the detection requirements. The linear range of abietic acid was 4–500 ng/mL, with a limit of detection of 1.0 μg/kg and a limit of quantitation of 3.0 μg/kg. The linear range of dehydroabietic acid was 20–2500 ng/mL, with a limit of detection of 2.5 μg/kg and a limit of quantitation of 7.5 μg/kg. The linear range of piperic acid was 4–500 ng/mL, with a limit of detection of 0.5 μg/kg and a limit of quantitation of 1.5 μg/kg. Within the range of 5–40 μg/kg of abietic acid and piperic acid and 15–100 μg/kg of dehydroabietic acid, the recovery rates of abietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid were 84.9%–99.7%, 84.7%–101.9% and 88.1%–104.7%, respectively, with relative standard deviations within 10%. The method was used for actual sample analysis, detecting abiietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid in multiple foods. **Conclusion** This method is sensitive, accurate, and can simultaneously determine abietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid. It lays the foundation for developing specific migration limit standards for rosin like substances in paper packaged foods.

**KEY WORDS:** liquid chromatography-tandem mass spectrometry; abietic acid; dehydroabietic acid; piperic acid

## 0　引　言

松香是将松树含油树脂蒸去挥发性松节油后得到的透明固体物质, 是重要的化工原料, 主要用于肥皂、造纸、油漆涂料、黏合剂、橡胶、电气、建筑材料等工业[1]。松香主要成分是松香酸(树脂酸), 含量一般为 70%~90%, 松香酸可以通过微生物分解生成脱氢松香酸和胡椒酸等物质[2]。用于盛装饮料、方便面或其他食品的纸杯、纸碗等纸质食品包装材料要求原纸具备良好的抗水性能, 为此常选用松香施胶工艺[3]。

松香的危害性正逐渐被人们发现和关注[4–5]。毒理学研究显示表明, 松香是全球十大皮肤过敏源物质, 长时间暴露在焊接释放出的松香烟雾可引起职业哮喘[6]。此外, AYARS 等[7]发现脱氢松香酸和松香酸具有损伤 DNA 的活性。由于松香成分会从食品包装中迁移进入食品, 在食品包装纸、防水性的纸盘子、纸杯等都曾检出松香酸类物质[8], 引发食品安全问题。欧洲委员会(Council of Europe, CE)的食品科学委员会(Scientific Committee on Food, SCF)设定松香的每日可耐受摄入量(tolerable daily intake, TDI)为 1.0 mg/kg[9], 这意味着人体每日摄入量不应超过该限值。

松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸占了松香总量的 90%以上[10], 因此对松香的检测分析通常以这几种酸为检测标志物。现有报道关于松香残留应用研究主要在药品、化妆品上, 涉及到的方法有紫外分光光度法、薄层色谱法、高效液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱法等[11–13]。但是, 当前国内关于食品中松香含量检测的研究非常少[14–16], 且国家尚未出台相应的检测标准。针对目前食品领域松香残留存在的问题和研究的盲点, 基于前期研究的基础上, 以松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸为松香残留标志物, 建立液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)检测食品中松香残留的分析方法, 为后续国家制定相关检测标准提供技术支持; 同时, 依据开发的方法对市售食品中松香残留进行调查, 进一步阐明松香残留物在食品领域的含量水平, 从而为扩充危害物限量标准提供理论依据。

## 1　材料与方法

### 1.1　材料与试剂

酱卤肉(湖州良中良食品有限公司)、液体饮料(浙江金佛手生物医药科技有限公司)、蜜饯(湖州好运来食品有限公司), 购于湖州浙北超市; 糕点(湖州丰盛湾食品有限公司), 购于湖州丰盛湾食品有限公司连锁店。

甲醇、乙腈(色谱纯, 德国默克公司); 氨水、甲酸、二甲亚砜(分析纯, 杭州艾科化工有限公司); 混合型强阴离子交换反相固相萃取柱(简称 PXA 柱, 60 mg/3 mL, 上海迪马科技有限公司); 0.22 μm 微孔滤膜(有机相型, 杭州锐佩生物科技有限公司); 实验室用水为密理博 Simplycity 超纯水。

标准品: 松香酸(CAS 号 514-10-3)、脱氢松香酸(CAS 号 1740-19-8)、胡椒酸(CAS 号 94-53-1)、脱氢松香酸-$D_2$ (CAS 号 213775-59-8)(纯度均大于 98%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

### 1.2　仪器与设备

6470 液相色谱-串联质谱仪(美国安捷伦公司); Turbovap II 自动定量浓缩仪(美国 Caliper 公司); Allegre X-12R 冷冻高速离心机(美国贝克曼公司); Sepline-S2 固相萃取仪(北京莱伯泰科公司); ME204E 电子分析天平(精度 0.0001 g)、ME4001E 电子天平(精度 0.01 g)(瑞士梅特勒-

托利多公司); VORTEX3 涡旋混合器(绍兴上虞艾科仪器公司); VGT-1730QTD 超声提取仪(广东固特公司); Eclipse Plus $C_{18}$ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm, 美国 Agilent 公司)。

### 1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

分别准确称取松香酸、胡椒酸、脱氢松香酸 10 mg(精确到 0.1 mg)于 10 mL 的容量瓶中, 用甲醇溶解并定容, 配制成质量浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液, 于–20 ℃下避光保存。吸取松香酸和胡椒酸各 0.1 mL、脱氢松香酸 0.5 mL 于 10 mL 容量瓶, 配制成混合标准中间液(松香酸 10 μg/mL、胡椒酸 10 μg/mL、脱氢松香酸 50 μg/mL)。准确吸取脱氢松香酸-$D_2$ 内标储备液(100 μg/mL) 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 配制成质量浓度为 10 μg/mL 的内标中间液。吸取标准中间液、内标中间液适量, 经空白阴性基质溶液稀释, 配制成松香酸、胡椒酸质量浓度分别为 4、10、20、50、100、200、500 ng/mL, 脱氢松香酸 20、50、100、250、500、1000、2500 ng/mL, 内标 200 ng/mL 的混合标准工作溶液。

1.3.2 样品前处理

称取 2 g 试样(精确至 0.01 g)于离心管中, 加入 100 μL 内标中间液, 加 10 mL 乙腈, 混匀, 超声提取 20 min, 8000 r/min 离心 5 min, 移取上清液至另一个离心管中, 加入 5 mL 5%氨水水溶液, 混匀, 待净化。

将上述待净化液全部通过活化的 PXA 固相萃取柱, 依次用 3 mL 水、4 mL 甲醇淋洗小柱, 弃去全部流出液, 吹干小柱, 最后用 3 mL 0.2%甲酸甲醇溶液洗脱, 收集洗脱液, 洗脱液在 40 ℃下用氮气吹, 加入 0.2 mL 二甲亚砜作为保护, 吹至近干, 用甲醇溶解残渣并转移至 1 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释定容, 涡旋混匀, 高速离心后以 LC-MS/MS 测定。

1.3.3 色谱及质谱条件

色谱条件: 色谱柱: Eclipse Plus $C_{18}$ (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相: 0.05%甲酸水溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵)(A)、0.05%甲酸甲醇(含 2 mmol/L 甲酸铵)(B); 流速: 0.3 mL/min; 进样体积: 5 μL; 柱温: 40 ℃; 梯度洗脱。

质谱条件: 采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 离子源选用[电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI)+]/(ESI–)切换扫描; 毛细管电压 3.5 kV; 脱溶剂气温度 300 ℃; 脱溶剂气流速 5 L/min; 雾化器压力 45 psi; 最佳质谱参数详见表 1。

### 1.4 数据处理

采用与 Agilent 1260-6470 LC-MS/MS 数据处理软件分析实验结果, 并生成谱图信息。本研究中回收率、精密度实验设置 6 组平行, 回收率结果以平均值表示, 并计算其相对标准偏差(relative standard deviation, RSD); 使用 WPS Office (2019 专业版)和 Origin 2024 进行数据处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件优化

选择 1.0 μg/mL 松香各待测组分的标准溶液注入质谱进行母离子扫描, 在 MRM 模式下[17], 自动扫描 ESI+模式下的母离子[M+H]+、ESI–模式下的母离子[M-H]–, 在一级质谱图中确定各组分的母离子。扫描发现, 松香酸和脱氢松香酸为 ESI+模式, 胡椒酸为 ESI–模式。再进行子离子扫描, 选取丰度高、干扰少的离子对作为 MRM 离子。选择信号最强的 2 组离子通道, 确认每个化合物的定性离子和定量离子, 然后配制各组分的标准溶液来验证所选离子信号是否呈线性相关。各化合物的监测离子对、碎裂电压、碰撞电压等质谱参数见表 1。

### 2.2 色谱条件优化

松香残留各化合物性质是非极性/弱极性的, 整体表现出中到强的疏水性。而 $C_{18}$ 色谱柱是反相液相色谱核心固定相[18], 疏水作用非常强, 并且对复杂样品基质耐受性好。各化合物的疏水骨架与 $C_{18}$ 固定相之间存在非常强的疏水相互作用, 疏水性越强的分子, 与 $C_{18}$ 结合越牢固, 保留时间越长。

**表 1 3 种化合物的定性/定量离子对和质谱 MRM 分析参数**

**Table 1 Qualitative/quantitative ion pair and mass spectrometry MRM analysis parameters of 3 kinds of compounds**

| 化合物 | 保留时间/min | 母离子(*m*/*z*) | 子离子(*m*/*z*) | 碎裂电压/eV | 碰撞电压/eV |
|---|---|---|---|---|---|
| 松香酸 | 6.0 | 303 ESI+ | 123[a] | 95 | 13 |
| | | | 149[b] | | 17 |
| 脱氢松香酸 | 5.5 | 301 ESI+ | 173[a] | 100 | 13 |
| | | | 133[b] | | 21 |
| 胡椒酸 | 5.1 | 165 ESI– | 121[a] | 80 | 13 |
| | | | 91[b] | | 21 |
| 脱氢松香酸-$D_2$ | 5.5 | 303 ESI+ | 175[a] | 115 | 17 |

注: a. 定量离子; b. 定性离子。

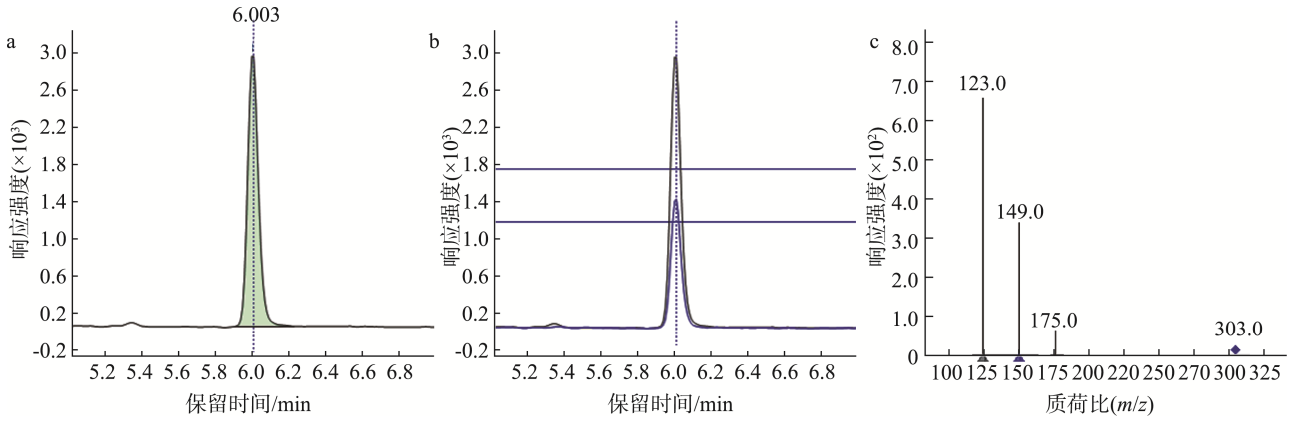
采用甲醇-水、乙腈-水、0.05%甲酸甲醇-0.05%甲酸水溶液、0.05%甲酸甲醇(含 2 mmol/L 甲酸铵)-0.05%甲酸水溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵)考察不同流动相, 在等度和梯度洗脱下 3 种化合物的分离效果和质谱响应。结果表明, 在等度洗脱下, 各组分之间、各组分与样品中杂质不能实现有效分离。通过梯度洗脱, 洗脱溶剂可以先将极性杂质洗脱下来, 再逐步洗脱各松香组分, 实现样品的完美分离。梯度洗脱程序见表 2。

虽然 3 种化合物在乙腈-水中有较好的保留和分离, 但是各物质在甲醇-水中的响应比乙腈-水高 20%~50%, 因此选用甲醇-水作为色谱的主要流动相。由于脱氢松香酸响应较低, 在 ESI+模式下, 加酸能加强响应, 虽然 ESI–模式下加酸会减弱胡椒酸的响应, 但是其自身响应非常高, 加甲酸后响应仍满足检测要求, 因此选用在甲醇-水流动相中添加 0.05%的甲酸。甲酸铵能改善色谱峰分离效果, 促进目标物离子化, 加入 2 mmol/L 甲酸铵后, 各组分信号未见显著降低。因此建立的色谱方法采用 0.05%甲酸甲醇(含 2 mmol/L 甲酸铵)-0.05%甲酸水溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵)作为流动相, $C_{18}$ 色谱柱分离, 梯度洗脱, 获得的 3 种松香残留化合物峰形良好, 分离度、响应均满足检测要求。3 种化合物色谱质谱图见图 1~3。

**表 2　梯度洗脱程序**

**Table 2　Gradient elution program**

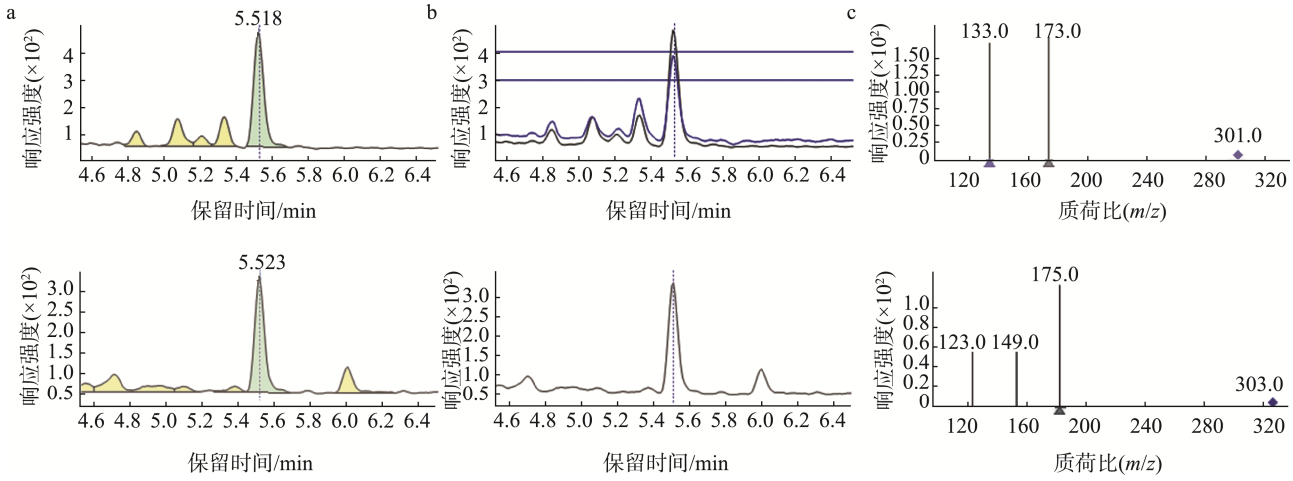
| 时间/min | 流动相 A/% | 流动相 B/% |
|---|---|---|
| 0 | 70 | 30 |
| 1.0 | 2 | 98 |
| 6.0 | 2 | 98 |
| 6.1 | 70 | 30 |
| 10.0 | 70 | 30 |




注: a. 定量离子 MRM 图; b. 定性离子 MRM 图; c. 质谱图, 图 2、3 同。

图 1　松香酸的色谱质谱图(100 ng/mL)

Fig.1　Chromatogram-mass spectrum of abietic acid (100 ng/mL)




注: 上方图表示脱氢松香酸; 下方图表示脱氢松香酸内标。

图 2　脱氢松香酸(含内标)的色谱质谱图(500 ng/mL)

Fig.2　Chromatogram-mass spectrum of dehydroabietic acid (including internal standards) (500 ng/mL)

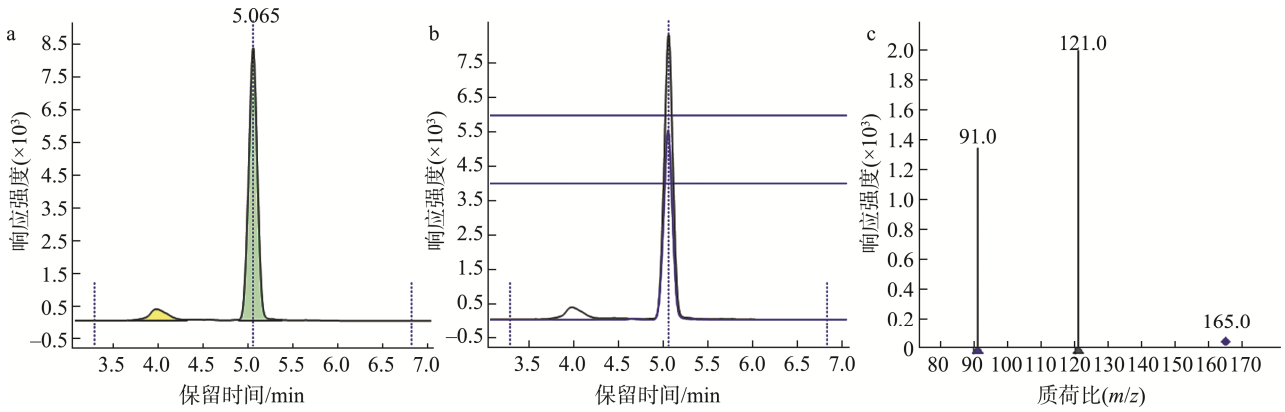



图 3 胡椒酸的色谱质谱图(100 ng/mL)

Fig.3 Chromatogram-mass spectrum of piperic acid (100 ng/mL)

## 2.3 提取条件优化

松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸是弱酸性化合物，它们都极易溶解于有机溶剂。选用实验室常用且毒性较低的甲醇、乙腈、丙酮作为提取溶剂，经过混匀、超声、离心、净化和浓缩后，用和流动相对应的甲醇定容后上 LC-MS/MS 仪器分析。结果表明，这 3 种溶剂均能有效提取出目标物，但是甲醇极性较小，对极性物质和非极性物质都有一定的溶解能力，会提取出更多种类的杂质；丙酮虽然极性适中，但是丙酮亲脂性更强，在提取含油脂样品时，会溶解大量油脂，影响净化和检测；而乙腈虽然也是极性溶剂，但它对糖类和脂类的溶解度都比较低，并且具有更强的蛋白质沉淀能力，在提取过程中能更有效地除去一些干扰物质[19–21]，因此提取的共萃物较少，基质干扰比甲醇和丙酮低。结果证明，选用乙腈作为提取溶剂，分离效果好，线性范围适中，且基质干扰小，回收率高，满足各类食品的检测要求。3 种提取溶剂提取效果见图 4。

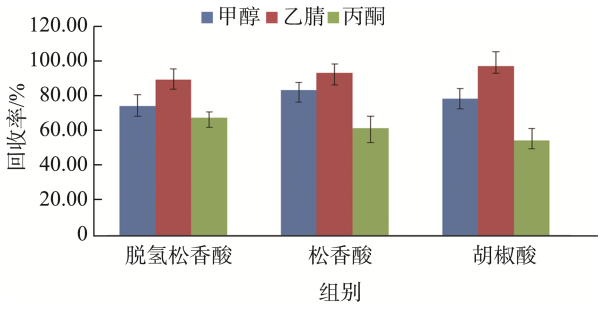



图 4 肉制品中 3 种提取溶剂的提取效果

Fig.4 Extraction effects of 3 kinds of solvents in meat products

## 2.4 净化条件优化

选择不同填料的固相萃取柱考察这 3 种松香残留的富集净化效果，由于他们在反相色谱上有较好的保留[22]，因此选用迪马科技的 $C_{18}$、HLB 和 PXA 固相萃取柱对样品进行净化。由于食品基质复杂，通过对添加了松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸的各类基质食品的检测，考察这 3 款固相萃取柱的净化效果。结果表明，它们对目标物都有较好的富集，回收率均满足检测要求，但是相较于 PXA 柱，$C_{18}$、HLB 柱净化效果较差，这可能是由于 $C_{18}$、HLB 柱基质适配性广[23–25]，在富集过程中一些干扰物也相应富集进来。而 PXA 柱只针对酸性目标物，松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸是弱酸性化合物，因此 PXA 柱可以有效去除中性、碱性干扰物，净化针对性比 $C_{18}$、HLB 柱强，更适用于食品中松香残留的检测。

本研究通过实验摸索了 PXA 柱的洗脱液，由于 PXA 柱是通过离子交换作用保留带负电荷的酸性化合物样品，甲酸是弱酸，它可以提供氢离子，与结合在阴离子交换基团上的目标物阴离子发生中和反应，使目标化合物恢复成中性分子，削弱其与离子交换基团之间的静电相互作用，进而促使目标物洗脱。而甲醇具有较强的溶解能力，它可以提高目标化合物在洗脱液中的溶解度，有助于目标化合物的洗脱。因此选择不同浓度的甲酸甲醇考察对这 3 种目标化合物的回收率，结果如图 5 所示，0.2%甲酸甲醇溶液洗脱样品回收率最高，甲酸浓度过低或者过高，回收率均不高，这可能由于不同浓度配比的甲酸甲醇极性不一样，

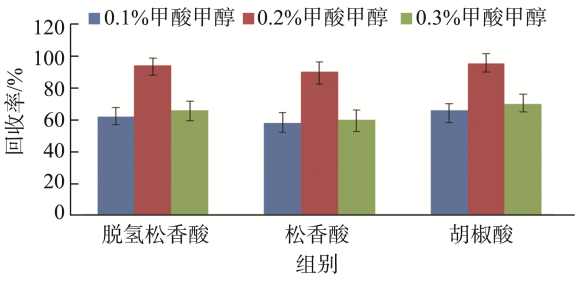



图 5 肉制品中不同浓度甲酸的洗脱效果

Fig.5 Elution effects of different concentrations of formic acid in meat products

0.2%甲酸的极性最有利于目标物的洗脱。在洗脱溶液体积上, 在 3.0 mL 后目标化合物的回收率并没有变化, 说明 3.0 mL 洗脱液能完全把目标物洗脱下来, 故选择 3.0 mL 0.2%甲酸甲醇溶液作为洗脱溶液。

### 2.5　浓缩和过滤条件优化

净化后的样品, 本研究选择氮吹和旋转蒸发这两种浓缩方式来考察目标化合物的回收率[26–27], 发现氮吹和旋转蒸发对松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸都有损耗。通过旋转蒸发浓缩样品, 这 3 种化合物回收率在 40%~60%, 可能这几种物质热稳定性不好, 并且蒸发瓶容积较大, 目标化合物挂附在瓶壁比较难洗出来。用氮吹来浓缩样品, 它们的回收率比旋转蒸发高, 回收率提升到 65%~80%, 但是也没有达到实验的预期。由于甲醇不易挥发, 而二甲亚砜有自身适度的挥发性, 与甲醇互溶后氮吹, 能助力溶剂快速浓缩, 减少这 3 种化合物的损耗。因此净化后的样品加入 1 mL 二甲亚砜, 氮气吹至近干, 各化合物的回收率满足检测要求。

样品在进样前需要过滤, 通常的过滤方式是膜过滤, 实验发现, 通过膜过滤, 松香酸和脱氢松香酸损耗率在 80%左右, 胡椒酸损耗率在 30%左右。可能是由于一般进样过滤膜是尼龙材质, 尼龙分子是由酰胺键连接的重复单元构成, 而这 3 种化合物分子中含有羧基, 羧基中的氢原子可以与尼龙分子中酰胺键上的氢原子形成氢键, 或者羧基的氧原子与酰胺键上的氢原子形成氢键, 这种氢键作用使得它们被尼龙吸附。并且松香酸和脱氢松香酸分子结构较大, 分子之间存在范德华力, 尼龙分子也存在范德华力, 当两者接触时, 它们之间的范德华力会促使松香酸和脱氢松香酸被尼龙吸附, 而胡椒酸的分子比较小, 因此损耗没有松香酸和脱氢松香酸大。因此选用高速离心来净化样品, 达到过滤效果。

### 2.6　线性范围、检出限及定量限

用标准储备液以空白样品提取液逐级稀释为基质工作曲线溶液, 配制成松香酸、胡椒酸质量浓度分别为 4、10、20、50、100、200、500 ng/mL, 脱氢松香酸 20、50、100、250、500、1000、2500 ng/mL, 内标 200 ng/mL 的混合标准工作溶液。用优化的仪器条件进行检测, 以 3 种化合物的质量浓度($X$, ng/mL)为横坐标, 化合物和内标物的响应比值($Y$)为纵坐标绘制标准曲线。检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)分别在定性离子色谱峰可有效识别的前提下, 以实际样品和低水平加标样品各分析物的信噪比分别约为 3 和 9 进行评估, 结果如表 3 所示, 在线性浓度范围内, 相关系数在 0.999 以上, 线性关系良好。松香酸的 LOD 和 LOQ 分别为 1.0 μg/kg 和 3.0 μg/kg, 脱氢松香酸的 LOD 和 LOQ 分别为 2.5 μg/kg 和 7.5 μg/kg, 胡椒酸的 LOD 和 LOQ 分别为 0.5 μg/kg 和 1.5 μg/kg, 结果符合检测要求。

### 2.7　回收率及精密度

选取具有代表性食品酱卤肉、液体饮料、糕点、蜜饯作为实验样本, 在空白样品中分别添加 5、15、40 μg/kg 的松香酸和胡椒酸, 15、40、100 μg/kg 的脱氢松香酸, 最低加标量为两倍 LOQ 附近[28–30]。按照优化的色谱、质谱条件和前处理方式进行实验, 每个加标水平 6 次平行实验, 考察方法的添加回收率和精密度, 结果见表 4。在添加量范围内, 松香酸的回收率为 84.9%~99.7%, 脱氢松香酸的回收率为 84.7%~101.9%, 胡椒酸的回收率为 88.1%~104.7%, 相对标准偏差均在 10%以内。总体回收率精密度均符合 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》标准要求。

### 2.8　实际样品测定

通过开发的检测方法, 采集市面上纸用包装食品如烘焙制品、酱卤肉、糖果制品、冷冻饮品等 100 批次进行松香残留的检测分析, 归纳各种纸用包装食品中松香残留情况, 其中检出松香残留 17 批次, 检出率 17.0%, 检出量见表 5。通过普查市场上纸用预包装食品中松香残留情况, 可以发现很多纸用包装食品存在松香残留迁入情况, 且含量较高。其中冷冻饮品和软包装饮料中含量尤为突出, 这可能因为这两类包装纸与食品接触面较大, 加速了松香残留的迁入。由此可以看出, 在正规食品生产企业, 原材料进货审核相对较严格, 松香残留迁出情况还广泛存在, 而小商贩使用的包装纸未经验收, 常常使用劣质纸质包装食品, 松香污染情况会更加严重。这需要监管层面推行纸包装生产企业原料备案制度, 要求企业申报松香类原料的等级、纯度及合规证明, 禁止使用工业松香加工食品接触用纸。

**表 3　线性方程、相关系数、LODs 及 LOQs**

**Table 3　Linear equations, correlation coefficients, LODs and LOQs**

| 化合物 | 线性范围/(ng/mL) | 线性方程 | 相关系数 | LODs/(μg/kg) | LOQs/(μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|
| 松香酸 | 4~500 | $Y$=158.01$X$–60.244 | 0.9998 | 1.0 | 3.0 |
| 脱氢松香酸 | 20~2500 | $Y$=34.33$X$+13.726 | 0.9999 | 2.5 | 7.5 |
| 胡椒酸 | 4~500 | $Y$=512.87$X$+3158.38 | 0.9995 | 0.5 | 1.5 |

**表 4 不同加标样品中松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸的回收率及精密度**

**Table 4 Recovery rates and precisions of abietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid in different spiked samples**

| 样品 | 化合物 | 添加量/(μg/kg) | 平均回收率/% | RSDs/% | 样品 | 化合物 | 添加量/(μg/kg) | 平均回收率/% | RSDs/% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 酱卤肉 | 松香酸 | 5 | 95.9 | 3.3 | 糕点 | 松香酸 | 5 | 84.9 | 7.1 |
| | | 15 | 88.5 | 4.6 | | | 15 | 90.1 | 9.4 |
| | | 40 | 89.4 | 4.3 | | | 40 | 92.4 | 6.5 |
| | 脱氢松香酸 | 15 | 91.0 | 5.7 | | 脱氢松香酸 | 15 | 87.3 | 4.2 |
| | | 40 | 84.7 | 4.2 | | | 40 | 91.5 | 8.7 |
| | | 100 | 94.0 | 5.4 | | | 100 | 90.7 | 7.0 |
| | 胡椒酸 | 5 | 93.4 | 3.4 | | 胡椒酸 | 5 | 88.4 | 7.5 |
| | | 15 | 89.1 | 6.8 | | | 15 | 91.3 | 4.2 |
| | | 40 | 92.8 | 7.6 | | | 40 | 92.8 | 8.8 |
| 液体饮料 | 松香酸 | 5 | 92.5 | 5.4 | 蜜饯 | 松香酸 | 5 | 96.7 | 4.8 |
| | | 15 | 97.6 | 4.4 | | | 15 | 94.3 | 5.0 |
| | | 40 | 99.7 | 3.9 | | | 40 | 91.6 | 6.8 |
| | 脱氢松香酸 | 15 | 98.3 | 4.3 | | 脱氢松香酸 | 15 | 97.3 | 9.1 |
| | | 40 | 94.6 | 5.9 | | | 40 | 89.4 | 3.4 |
| | | 100 | 101.9 | 7.2 | | | 100 | 94.6 | 6.6 |
| | 胡椒酸 | 5 | 92.4 | 6.7 | | 胡椒酸 | 5 | 88.1 | 7.5 |
| | | 15 | 96.2 | 4.9 | | | 15 | 92.0 | 5.9 |
| | | 40 | 104.7 | 5.8 | | | 40 | 90.9 | 6.2 |

**表 5 食品中松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸含量(μg/kg, *n*=3)**

**Table 5 Content of abietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid in food (μg/kg, *n*=3)**

| 样品 | 松香酸含量 | 脱氢松香酸含量 | 胡椒酸含量 |
|---|---|---|---|
| 糖果 A | 46.7±2.6 | ND | 7.9±0.3 |
| 糖果 B | 116.5±5.1 | 15.7±0.8 | 7.4±0.9 |
| 酱卤肉 A | 76.8±3.9 | 9.4±1.1 | 16.1±1.2 |
| 软包装饮料 A | 274.1±4.8 | 27.5±1.9 | 11.5±1.0 |
| 软包装饮料 B | 625.5±7.9 | 38.7±2.4 | 46.7±4.9 |
| 软包装饮料 C | 337.4±6.6 | 16.2±1.8 | 27.7±1.4 |
| 糕点 A | 146.2±3.0 | 9.5±1.1 | 16.2±0.8 |
| 糕点 B | 88.3±2.9 | ND | 9.1±0.7 |
| 方便食品 A | 56.3±3.4 | ND | ND |
| 冷冻饮品 A | 235.4±4.6 | 28.1±1.2 | 17.3±2.3 |
| 冷冻饮品 B | 253.8±3.9 | 30.2±2.7 | 12.4±0.6 |
| 冷冻饮品 C | 337.5±5.3 | 16.9±0.9 | 26.8±1.6 |
| 坚果 A | 24.3±0.7 | ND | ND |
| 膨化食品 A | 57.3±2.7 | 12.0±1.3 | 16.7±1.6 |
| 膨化食品 B | 37.6±1.1 | ND | 13.1±0.5 |
| 蜜饯 A | 12.4±1.4 | ND | ND |
| 面米制品 A | 6.4±0.6 | ND | ND |

注: ND 为未检出。

## 3 结　论

本研究建立了测定食品中松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸含量的 LC-MS/MS 分析方法, 样品经乙腈超声提取、PXA 固相萃取柱富集净化, 然后采用 0.05%甲酸甲醇(含 2 mmol/L 甲酸铵)-0.05%甲酸水溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵)作为流动相, $C_{18}$色谱柱分离, 梯度洗脱, 氮吹离心后进液相色谱-串联质谱仪检测。该方法灵敏、准确, 能同时测定松香残留的最主要 3 个成分, 标准曲线相关系数、LOD、LOQ、回收率和精密度均符合 GB 5009.295—2023 标准要求。采用该方法, 采集市面上纸用包装食品如烘焙制品、酱卤肉、糖果制品、冷冻饮品等 100 批次进行松香残留的检测分析, 归纳各种纸用包装食品中松香残留情况, 检出率 17.0%。目前国内还未有食品中松香残留检测方法的标准, 且文献报道也几乎没有, 只针对畜禽表皮中松香酸和脱氢松香酸的检测研究, 该方法可为制定纸包装食品中松香类物质的具体迁移限值标准奠定基础。

## 参考文献


[1] 马晓霖, 胡琳莉, 李水清, 等. 松香及其衍生物的应用研究进展[J]. 广州化工, 2019, 47(24): 37–40.
MA XL, HU LL, LI SQ, *et al*. Research progress on the application of rosin and its derivatives [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(24): 37–40.

[2] 张苏珍, 耿志明, 王道营, 等. 固相萃取-高效液相色谱法检测肉鸭表皮组织中的松香酸[J]. 食品科学, 2014, 35(4): 82–85.
ZHANG SZ, GENG ZM, WANG DY, *et al*. Detection of abietic acid in duck skin tissue by solid phase extraction high performance liquid chromatography [J]. Food Science, 2014, 35(4): 82–85.

[3] 徐嵘, 王成云, 武书彬, 等. 纸质食品包装材料中松香酸含量测定抽提方案的优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3556–3563.
XU R, WANG CY, WU SB, *et al*. Optimization of extraction scheme for determination of rosin acid content in paper food packaging materials [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2014, 5(11): 3556–3563.

[4] NESTMANN ER, LEE EGH, MATULA TI, *et al*. Mutagenicity of constituents identified in pulp and paper mill effluents using the *Salmonella*/mammalian-microsome assay [J]. Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 1980, 79(3): 203–212.

[5] SUNZEL B, SODERBERGT A, REUTERVING CO, *et al*. Neutralizing effect of zinc oxide on dehydroabietic acid-induced toxicity on human polymorphonuclear leukocytes [J]. Biological Trace Element Research, 1991, 30(3): 257–266.

[6] SMITH PA, GARDNER DR, DROWN DB, *et al*. Detection of resin acid compounds in airborne particulate generated from rosin used as a soldering flux [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1997, 58(12): 868–875.

[7] AYARS GH, ALTMAN LC, FRAZIER CE, *et al*. The toxicity of constituents of cedar and pine woods to pulmonary epithelium [J]. Journal of Allergy and Clinical Immunology, 1989, 83(3): 610–618.

[8] OZAKI A, OOSHIMA T, MORI Y. Migration of dehydroabietic and abietic acids from paper and paperboard food packaging into food-simulating solvents and Tenax TA [J]. Food Additives & Contaminants, 2006, 23(8): 854–860.

[9] OZAKI A, YAMAGUCHI Y, FUJITA T, *et al*. Safety assessment of paper and board food packaging: Chemical analysis and genotoxicity of possible contaminants in packaging [J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(10): 1053–1060.

[10] 黄小泳, 徐明全. GC 检测松香产品的有机酸含量[J]. 现代食品与药品杂志, 2006, 16(6): 28–29.
HUANG XY, XU MQ. GC detection of organic acid content in rosin products [J]. Journal of Modern Food and Drug, 2006, 16(6): 28–29.

[11] LEE BL, ONG HY, KOH D, *et al*. High-performance liquid chromatographie method for determination of dehydroabietic and abietic acids, the skin sensitizers in bindi adhesive [J]. Journal of Chromatography A, 1994, 685(2): 263–269.

[12] MARINACH C, PAPILLON MC, PEPE C. Identification of binding media in works of art by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Cultural Heritage, 2004(5): 231–240.

[13] MITANI K, FUJIOKA M, UCHIDA A, *et al*. Analysis of abietic acid and dehydroabietic acid in food samples by in-tube solid-phase micro-extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1146(1): 61–66.

[14] 李莉. 麝香接骨胶囊中掺杂物松香酸的检查[J]. 药学与临床研究, 2010, 18(5): 499–500.
LI L. Examination of rosin acid in musk bone setting capsules [J]. Pharmaceutical and Clinical Research, 2010, 18(5): 499–500.

[15] 肖聪, 饶伟文, 钟名诚. 没药掺伪品中松香酸的检测方法研究[J]. 中药材, 2012, 35(8): 1237–1241.
XIAO C, RAO WW, ZHONG MC. Research on the detection method of abietic acid in adulterated myrrh [J]. Chinese Medicinal Materials, 2012, 35(8): 1237–1241.

[16] 张妤琳, 曹玲, 谭力, 等. 液质联用技术用于沉香中非法掺入含松香酸类物质的检测[J]. 中成药, 2011, 33(5): 844–847.
ZHANG YL, CAO L, TAN L, *et al*. Detection of illegally mixed rosin containing acids in agarwood by LC-MS [J]. Traditional Chinese Patent Medicines, 2011, 33(5): 844–847.

[17] MCMARTIN DW, PERU KM, HEADLEY JV, *et al*. Evaluation of liquid chromatography-negative ion electrospray mass spectrometry for the determination of selected resin acids in river water [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 952(1/2): 289–293.

[18] 刘益庆, 钱明明, 马秀建. HPLC-DAD 法测定云香十五味丸中非法添加松香酸[J]. 中成药, 2018, 40(11): 2580–2582.
LIU YQ, QIAN MM, MA XJ. Determination of illegally added rosin acid in Yunxiang Shiwuwei pills by HPLC-DAD [J]. Traditional Chinese Patent Medicines, 2018, 40(11): 2580–2582

[19] 张苏珍, 耿志明, 王道营, 等. 肉鸭表皮组织中脱氢枞酸残留的 SPE-HPLC 检测方法[J]. 食品科学, 2014(16): 101–104.
ZHANG SZ, GENG ZM, WANG DY, *et al*. SPE-HPLC detection method for residual dehydroabietic acid in skin tissue of meat ducks [J]. Food Science, 2014(16): 101–104.

[20] LEE BL, KOH D, ONG HY, *et al*. High-performance liquid chromatographic determination of dehydroabietic and abietic acids in traditional Chinese medications [J]. Journal of Chromatography A, 1997,

763(1/2): 221–226.

[21] LIU JJ, LIU MG, LI X, *et al*. Development of ultrasonic-assisted closed in-syringe extraction and derivatization for the determination of labile abietic acid and dehydroabietic acid in cosmetics [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1371(12): 20–29.

[22] QIU XY, MA JJ, LI PP, *et al*. Development of indirect competitive ELISA for determination of dehydroabietic acid in duck skin and comparison with the HPLC method [J]. Poultry Science, 2020, 99(6): 3280–3285.

[23] 安思雨, 张旭, 周秀娟, 等. 高效液相色谱法测定动物软骨提取物中硫酸软骨素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(22): 67–72.
AN SY, ZHANG X, ZHOU XJ, *et al*. Determination of chondroitin sulfate content in animal cartilage extracts by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(22): 67–72.

[24] 荣明华. 免疫亲和层析高效液相色谱法对小麦粉中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的测定[J]. 食品安全导刊, 2024(6): 89–91.
RONG MH. Determination of deoxynivalenol in wheat flour by immunoaffinity chromatography high performance liquid chromatography [J]. China Food Safety Magazine, 2024(6): 89–91.

[25] SUN F, LI Y, TAN H, *et al*. Integrating a multiple isotopologue reaction-monitoring technique and LC-MS/MS for quantitation of small molecules: Ten mycotoxins incereals as an example [Z]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024.

[26] 李莹, 韩梅, 邱世婷, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中 31 种磺酰脲类除草剂残留[J]. 分析科学学报, 2020, 39(3): 343–350.
LI Y, HAN M, QIU ST, *et al*. QuEChERS/ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of 31 sulfonylurea herbicide residues in soil [J]. Journal of Analytical Science, 2020, 39(3): 343–350.

[27] 邱巧丽, 潘胜东, 王立. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 18 种磺酰脲类农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(22): 2694–2697.
QIU QL, PAN SD, WANG L. QuEChERS-simultaneous determination of 18 kinds of sulfonylurea pesticides in vegetables by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2022, 32(22): 2694–2697.

[28] 徐子婷, 郝莉花, 马静, 等. QuEChERS-SPE-超高效液相色谱-串联质谱法测定调味面制品中的 12 种真菌毒素[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 311–319.
XU ZT, HAO LH, MA J, *et al*. QuEChERS-SPE ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of 12 fungal toxins in seasoning noodle products [J]. Food Industry Science and Technology, 2022, 43(6): 311–319.

[29] 殷锡峰, 梁红芳, 张文文, 等. 快速样品前处理技术-超高效液相色谱串联质谱法测定粮谷中 7 种真菌毒素[J]. 生物加工过程, 2024, 22(1): 106–112.
YIN XF, LIANG HF, ZHANG WW, *et al*. Rapid sample preparation technique-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for determination of seven fungal toxins in grains [J]. Bioprocessing, 2024, 22(1): 106–112.

[30] ANN-KRISTIN R, ROBERT B, TANJA S. Development and validation of a QuEChERS-based liquid chromatography tandem mass spectrometry multi-method for the determination of 38 native and modified mycotoxins incereals [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(16): 4657–4669.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)